

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ

Е.С. Шарова, С.А. Фалеев\*, Э.Д. Иванчина, Д.С. Полубоярцев\*\*, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет

\*ООО «КИНЕФ», г. Кириши, Ленинградская обл.

\*\*ОАО «ТомскНИПИнефть»

E-mail: sharova@tpu.ru

*Изучен механизм образования кокса на поверхности Pt-контактов процесса риформинга бензинов. Проведены дифференциально-термический и рентгеноструктурный анализы образцов промышленных катализаторов. Выявлена возможность гидрирования аморфных коксовых отложений при регулировании основных технологических параметров процесса.*

### **Ключевые слова:**

*Риформинг, катализатор, кокс, дифференциально-термический анализа, математическое моделирование, компьютерные моделирующие системы.*

### **Key words:**

*Reforming, catalyst, coke, differential-thermal analysis, mathematical modeling, computer modeling systems.*

На сегодняшний день каталитический риформинг бензинов является одним из основных способов получения высокооктановых компонентов автомобильного топлива путем ароматизации прямогонных бензиновых фракций, характеризующихся низкими октановыми числами. Существенную роль в процессе риформинга бензинов играют катализаторы. Существует большое разнообразие катализаторов риформинга, имеющих различную форму, размер и структуру, определяющуюся содержанием Pt и Re. Причем каждый из них имеет свою оптимальную активность и эффективно работает при определенных условиях. Этими характеристиками, главным образом, и определяется детонационная стойкость и выход целевого продукта.

Ужесточение требований к качеству моторных топлив, а также высокая конкуренция отечественных марок катализаторов с зарубежными образцами служат стимулом для создания новых катализаторов, которые будут обладать улучшенными характеристиками и позволят получать продукт, соответствующий технологическим стандартам Евро-4 и Евро-5. Но, при этом, главной проблемой остается определение условий эффективной эксплуатации промышленных катализаторов, которые могут быть связаны как с нарушением технологического режима процесса риформинга, так и с неправильно проведенной регенерацией контакта на стадии оксихлорирования. В связи с этим целью данной работы является изучение динамики состава и свойств катализаторов риформинга в процессе промышленной эксплуатации.

Практические исследования [1] механизма накопления кокса на катализаторе показали, что образование коксогенных структур приводит к уменьшению числа активных центров на поверхности контакта. При этом углеводороды адсорбируются на поверхности катализатора и по реакции конденсации образуют поверхностные соединения с высоким содержанием водорода – обратимый

кокс, где отношение  $N:C=4:3$ . Эти соединения прочно удерживаются на поверхности, но находятся в квазиравновесии с газофазным водородом. Если с ростом температуры равновесие нарушается, то образуются соединения с низким содержанием водорода, связанные с металлом, которые необратимо адсорбируются на поверхности катализатора – графитный кокс ( $N:C=8:7$ ). Это происходит в случае, когда равновесие реакции сдвигается в сторону образования кокса с увеличением соотношения  $C:H$ .

Исследования [2–4] показали, что данный процесс на стадии образования аморфного кокса обратим. Это дает возможность ведения процесса в оптимальной области, соответствующей термодинамическому равновесию реакционной системы, когда наблюдается равенство скоростей образования и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения. Смещение равновесия в сторону образования графитообразного кокса с низким содержанием водорода, даже в малом количестве, снижает активность катализатора, а в ряде случаев делает невозможной его дальнейшую эксплуатацию.

Очевидно, что принципиально важным для работы катализатора является также сохранение равномерной гидродинамической картины по сечению и высоте зернистого слоя, что обеспечивается равномерностью его загрузки и проницаемостью реакционной среды [5, 6]. Если на лабораторных установках эта задача решается достаточно надежно, то для промышленных реакторов, имеющих большой диаметр, эта гидродинамическая неравномерность подачи сырья по сечению может достигать от 5 до 15 %. Определяющей становится задача обеспечения максимальной эффективности работы катализатора при сохранении кинетического режима. Однако в условиях гидродинамической неоднородности сырьевого потока по слою катализатора, происходит возникновение локальных пе-

регревов и образование избытка аморфного и графитообразного кокса, а значит и быстрое уменьшение активности Pt-контакта.

Добиться эффективности протекания промышленного процесса в этом случае возможно как непрерывным мониторингом технологического режима и обеспечением протекания химических реакций в области допустимого коксообразования по всему объему работающего катализатора, так и реконструкцией технологической схемы реакторного блока [7]. Оба эти варианта являются многофакторной задачей, решить которую наиболее эффективно в условиях действующего производства большой единичной мощности возможно практически только с применением метода математического моделирования.

Для определения динамики отложения кокса различной структуры в данной работе нами проведены дериватографические исследования образцов Pt-Re катализатора марки PR-9 (Pt:Re=0,25:0,25) с использованием термоанализатора SDT Q-600, который позволяет одновременно регистрировать изменения массы образца (термогравиметрический анализ) и процессы, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла (дифференциально-термический анализ). Результаты проведенных анализов (рис. 1, табл. 1) выявили присутствие на поверхности Pt-контакта различных структур остаточного кокса, что позволяет оценить работу установки риформинга в промышленном цикле.

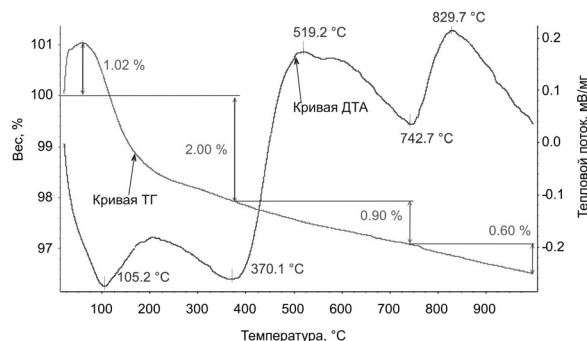


Рис. 1. Термограмма закоксованного катализатора риформинга из реактора P-5 марки PR-9 (скорость нагрева – 10 °/мин, атмосфера – воздух)

Проведенные исследования выявили наличие коксогенных структур на поверхности представленных образцов катализатора. При этом на кривых дифференциально-термического анализа (ДТА) наблюдается эндо- (при температурах 105,2, 370,1 и 742,7 °C) и экзотермические (при температурах 519,2 и 829,7 °C) эффекты при окислительной регенерации катализатора PR-9 (рис. 1), а кривая термогравиметрии (ТГ) отражает изменение массы образца.

Результаты исследования (рис. 1, табл. 1) позволяют сделать выводы:

- до температур 100...150 °C хорошо наблюдается эндотермический эффект, связанный с десор-

бированием поровой влаги. Одновременно это отражено на дериватографических кривых, регистрирующих потерю веса образцов Pt-контактов (кривые ТГ).

- выше 400 °C начинается интенсивный экзотермический процесс удаления аморфного кокса. Пик кривой ДТА удаления такого кокса низкой плотности наблюдается для всех образцов в интервале температур 520...530 °C, что соответствует температурному интервалу промышленной регенерации. Одновременно с этим на кривой ТГ также наблюдается равномерное снижение массы образца.
- дальнейшее повышение температуры в условиях дериватографического анализа показывает наличие на поверхности контакта высокоструктурированных и графитизированных образцов кокса с температурами выгорания выше 800 °C. Очевидно, что в условиях промышленной регенерации весь этот вид кокса остается на поверхности платинового катализатора, уменьшая его активную поверхность от цикла к циклу.

Таблица 1. Результаты дериватографического анализа катализатора PR-9

| Реактор | Поровая влага, мас. % | Содержание кокса, мас. % |                  |
|---------|-----------------------|--------------------------|------------------|
|         |                       | аморфного                | графитообразного |
| P-2     | 0,80                  | 0,70                     | 0,20             |
| P-3     | 2,52                  | 1,25                     | 0,75             |
| P-4     | 3,90                  | 1,00                     | 0,70             |
| P-5     | 2,00                  | 0,90                     | 0,60             |

Таким образом, проведенный анализ позволил установить вероятность образования графитизированного кокса при отклонении текущей активности от оптимальной. Для эффективной эксплуатации промышленного катализатора минимальное образование высокоплотного и графитизированного видов кокса должно происходить в условиях равновесия реакции образования и гидрирования коксогенных структур. Данное равновесие поддерживается непрерывным мониторингом работы промышленной установки, что позволяет в течение рабочего цикла снизить коксообразование на поверхности катализатора и тем самым увеличить длительность межрегенерационного цикла.

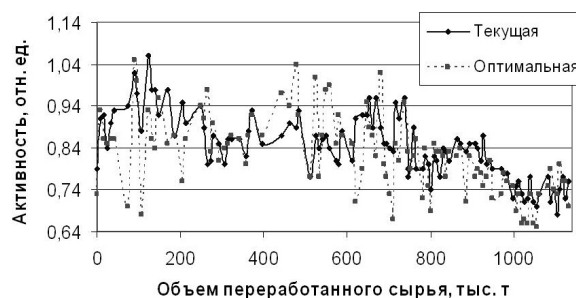
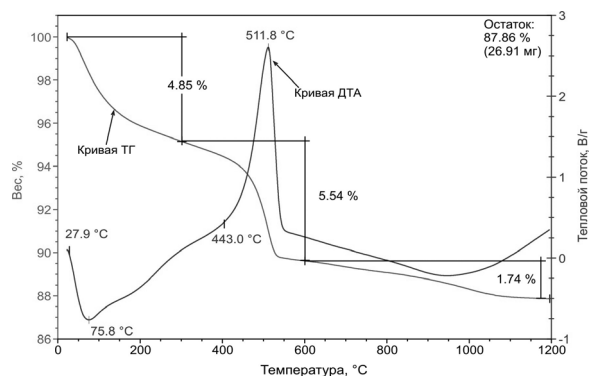


Рис. 2. Отклонение текущей активности катализатора от оптимальной в рабочем цикле

Проведенные исследования показывают, что катализатор эксплуатировался в режиме, близком к оптимальному (рис. 2), т. к. среднее отклонение текущей активности от оптимальной составляет около 6 %. Однако даже такое незначительное отклонение сказывается на основных показателях работы катализатора. Например, суммарное количество кокса на катализаторе на 1,35 мас. % выше суммарного количества, которое наблюдалось бы при работе на оптимальной активности. Этот вывод также подтверждается результатами расчета выхода катализата. При работе на оптимальной активности выход был бы выше в среднем на 1...2 мас. %.

Аналогичные исследования проведены для промышленных катализаторов других марок. Результаты дериватографического анализа образцов промышленного Pt-Sn (Pt: Sn=0,3:0,3) катализатора процесса риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Термограмма закоксованного катализатора риформинга (скорость нагрева – 10 °/мин, атмосфера – воздух)

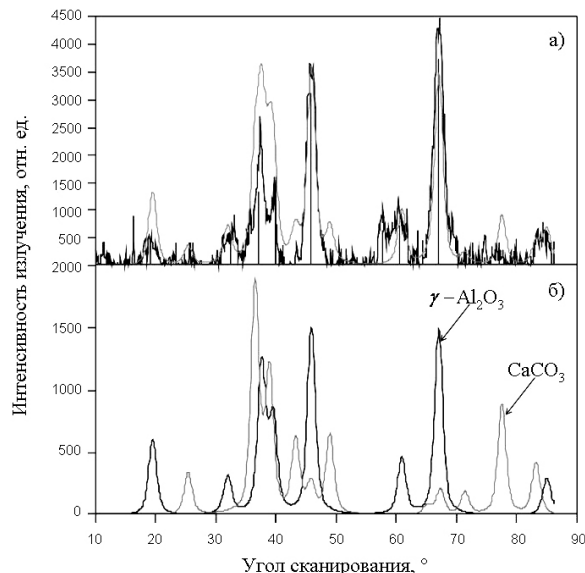
**Таблица 2.** Результаты дериватографического анализа Pt-Sn катализатора

| Катализатор     | Поровая влага, мас. % | Содержание, мас. % |                   |
|-----------------|-----------------------|--------------------|-------------------|
|                 |                       | аморфного кокса    | карбоната кальция |
| восстановленный | 5,79                  | 2,27               | 1,90              |
| закоксованный   | 4,85                  | 5,54               | 1,74              |

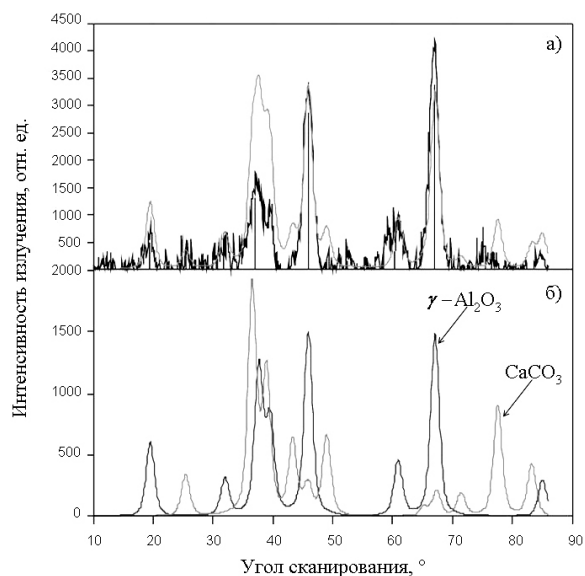
На термограмме дифференциально-термического анализа (рис. 3), после удаления аморфного кокса, при дальнейшем нагреве выше 800 °C экзотермического эффекта не наблюдается, что говорит об отсутствии на катализаторе графитообразного кокса, однако на кривой ТГ все еще наблюдается изменение массы образца.

Отсутствие графитообразного кокса связано с тем, что данный образец был взят с установки каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Однако для выяснения причины изменения массы контакта при температуре свыше 800 °C, с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора

X-Supreme 8000 были получены дифрактограммы образцов Pt-Sn катализатора (рис. 4, 5). Условия проведения анализа: медный катод, угол сканирования 10...85°, скорость вращения счетчика 4°/мин,  $I=2 \cdot 10^{13}$  отн. ед., мощность рентгеновской трубки: ток 25 мА, напряжение 35 кВ.



**Рис. 4.** Результаты рентгеноструктурного анализа: а) дифрактограмма восстановленного Pt-Sn катализатора; б) расшифровка представленной дифрактограммы (отклик  $\gamma$ - $Al_2O_3$  и  $CaCO_3$ )



**Рис. 5.** Результаты рентгеноструктурного анализа: а) дифрактограмма закоксованного Pt-Sn катализатора; б) расшифровка представленной дифрактограммы (отклик  $\gamma$ - $Al_2O_3$  и  $CaCO_3$ )

Полученные дифрактограммы подтверждают, что изменение массы катализатора (рис. 3) связано с наличием в образцах карбоната кальция  $CaCO_3$  (рис. 4, 5), который при нагревании до 800...1000 °C расщепляется на углекислый газ  $CO_2$  и оксид кальция  $CaO$ .

Результаты дериватографического анализа образцов промышленного катализатора ПК-П1 представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Результаты дериватографического анализа катализатора ПК-П1

| Реактор | Поровая влага, мас. % | Содержание кокса, мас. % |                  |
|---------|-----------------------|--------------------------|------------------|
|         |                       | аморфного                | графитообразного |
| R-602   | 1,39                  | 8,05                     | 1,25             |
| R-603   | 2,33                  | 7,98                     | 1,30             |
| R-604A  | 2,45                  | 8,13                     | 1,57             |
| R-604Б  | 4,77                  | 5,48                     | 1,47             |

Исследования данных образцов также подтвердили наличие высокого содержания кокса аморфной и графитизированной структуры в отработанных образцах катализатора ПК-П1. Это может быть связано с нарушением правил эксплуатации данного образца. *Во-первых*, с нарушением технологии загрузки катализатора в реактора, *во-вторых*, с нарушением режимов пуска установки на режим, *в-третьих*, с неравномерной загрузкой по сырью,

что приводит к байпасу сырья и локальным перегревам. Возможно также нарушение режимов регенерации катализатора после остановки реакторов. Все это приводит к образованию кокса высокоплотной структуры.

#### Выводы

Установлено, что в процессе эксплуатации промышленной установки риформинга бензинов при отклонении текущей активности катализатора от оптимальной (~6 %) на его поверхности образуются коксогенные структуры (0,20...1,57 мас. %). Это связано с нарушением условий равновесия реакций коксообразования и гидрирования.

Непрерывный мониторинг промышленной установки с использованием физико-химических моделей процесса риформинга бензина позволил:

- контролировать и регулировать технологические условия процесса;
- минимизировать образование коксогенных структур на 1...3 мас. % и продлить срок службы катализатора на 20...30 %.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маслянский Г.Н., Шапиро Р.Н. Каталитический риформинг бензинов: Химия и химическая технология. – Л.: Химия, 1985. – 224 с.
2. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Шарова Е.С., Фалеев С.А. Анализ эффективности эксплуатации платиносодержащих катализаторов процесса риформинга бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. – № 11. – С. 18–23.
3. Соловых А.И., Сомов В.Е., Краев Ю.Л., Де Веки А.В. Влияние серы на активность платиновой компоненты катализаторов риформинга в процессе их зауглероживания. Квантово-химический подход // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 9. – С. 17–20.
4. Костенко А.В., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Полубоярцев Д.С. Оценка технологических параметров Pt-катализаторов риформинга методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2005. – № 12. – С. 26–31.
5. Кленов О.П., Носков А.С. Вычислительная гидродинамика в разработке каталитических реакторов // Катализ в промышленности. – 2011. – № 4. – С. 52–62.
6. Быков В.И., Цыбенкова С.Б. Параметрический анализ проточного реактора идеального смешения // Теоретические основы химических технологий. – 2002. – Т. 36. – № 5. – С. 12–24.
7. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – 170 с.

Поступила 05.03.2012 г.